# 日本国特許庁

# PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2000年11月 1日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-334417

日本ペイント株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office









【書類名】

特許願

【整理番号】

00-00278

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

CO9D 5/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株

式会社内

【氏名】

山盛 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株

式会社内

【氏名】

岡木 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号 日本ペイントマリ

ン株式会社内

【氏名】

肥後 清彰

【発明者】

【住所又は居所】 神戸市長田区駒ヶ林南町1番26号 日本ペイントマリ

ン株式会社内

【氏名】

松田 雅之

【特許出願人】

【識別番号】

000230054

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】

100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 唐男

【選任した代理人】

【蘇罗香兒》 1 1515-153

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 信也

【選任した代理人】

【識別番号】 100108431

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 加奈子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-88292

【出願日】 平成12年 3月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】

21,000[1]

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0003871

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

防汚塗料

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂側鎖に式

【化1】

(武中、Xは

### 【化2】

で表される基、nは0もしくは1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。)

で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、前記有機酸残基の5~100モル%が環状有機酸由来のものである樹脂を含むことを特徴とする防汚塗料。

【請求項2】環状有機酸の酸価が120~190であることを特徴とする請求項1記載の防汚塗料。

【請求項3】環状有機酸がジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸又はその 塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の防汚塗料

【請求項4】環状有機酸かアビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩からなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項1、2または3に記載の防汚塗料

【請求項5】環状有機酸がロジン類、水漆ロジン類及び不均化ロジン類からなる 群より選択されるものであることを特徴とする請求項1または21,記載の防汚途 料 【請求項 6】前記2価金属が、銅または亜鉛であることを特徴とする請求項1~ 5のいずれかに記載の防汚塗料。

【請求項7】前記アクリル樹脂が全ビビクル成分中に固体分換算で30~100 重量%含まれていることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の防汚塗料

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なる金属含有樹脂組成物を用いた防汚塗料に関するものであり、更に詳しくは側鎖末端部に特定の基を有する加水分解型樹脂からなる金属含有樹脂組成物をビビクルとして含む防汚塗料に関するものである。

[0002]

### 【従来の技術】

船舶、漁網、その他の水中構造物には、フシツボ、イガイ、藻類等の海洋生物が付着しやすく、それによって、船舶等では効率のよい運行が妨げられ燃料の浪費を招く等、また漁網等では日詰まりが起こったり、耐用年数が短くなる等の問題が生じる。これら水中構造物に対する生物の付着を防止するために、通常、その表面に防汚塗料を塗布することが行われている。彼来から使用されている代表的な防汚塗料には、海水に不容性のビニル系樹脂やアルギド樹脂等にロジンを配合したマトリックス型防汚塗料がある。しかしこの塗料は海水中にロシンと共に防汚剤が溶出するので、長期間安定した防汚性が期待できず、また、塗膜に残った不溶解性樹脂部分がスケルトン構造を形成するので、特に船舶に適用した場合、海水と塗布面の抵抗が増大し、速度低下等を招くという欠点を有している

#### $\{(0, (0, 0), 3)\}$

近年、防汚塗料のうちでも、長期にわたって防汚性が発揮できる等の優れた利点 から加水分解型防汚塗料が広く用いられており、その1つとして金屋含有樹脂組 成物を含む塗料が開発されてきた。本出願人の特間暗ら2 101713月公報 、特開暗65 128798月公報、特問語65 128681月公報におり 駅ボート 51111月日と開発した、1255年基本一時基在機能と近にき屋 原子と塩を形成している金属含有樹脂とその製法とが開示されている。この樹脂を防汚塗料に使用すると、樹脂が海水中で徐々に加水分解され、防汚性のある金属イオンを放出し、同時に樹脂自身が水溶化して徐々に溶けだし、自己研磨型効果を発揮する。しかしこれらの防汚塗料においても、より長期の防汚性ではやや難点を有している。

[0004]

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明は、樹脂側鎖に式

[0006]

【化3】

[0007]

(式中、Xは

[0008]

【化4】

[(0,0)(0,9)]

で表される基、当はりもとくは1、Yは炭化水素、Nは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。

で表された具を作むくともことをまれてたりの利能しまり、日記を検験をあり、

~100モル%が環状有機酸由来のものである樹脂を含むことを特徴とする防汚塗料である。また、上記有機酸の酸価が120~190であることが好ましい。 更に、使用される環状有機酸がジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸又は その塩であることが好ましく、より好ましくはアビエチン酸、水添アビエチン酸 及びこれらの塩からなる群より選択されるもの、又は、ロジン類、水添ロジン類 及び不均化ロジン類からなる群より選択されるものである。加えて、上記2価金 属が銅または亜鉛であることが好ましい。更に、上記アクリル樹脂が全ビヒクル 成分中に固体分換算で30~100重量%含まれていることが好ましい。

#### [0010]

### 【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の新規な防汚塗料に使用するアクリル樹脂は、上記式で表される基を樹脂 側鎖に少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、例えば下記のいずれかの方法 により容易に製造できる。即ち、(1)重合性の不飽和有機酸単量体を他の重合 性不飽和単量体と共重合させて得た樹脂に、少なくとも当量の金属化合物と一塩 基有機酸を反応させるか、または一塩基有機酸の金属エステルを用いエステル交 換させる方法、または(2)不飽和有機酸単量体と金属化合物と一塩基有機酸と を反応させ、金属含有重合性不飽和単量体を合成し、次いてこれを他の重合性不 飽和単量体と共重合する方法等である。

土記(1)において、重合性の不飽和有機酸単量体を他の重合性不飽和単量体と 共重合させて得た樹脂は、酸価 L O O ~ 2 F O m g K O H // g であることが好ま しい。 L O O 未満であると、側鎖に結合させる金属エステルの量が少なくなり、 防汚性に劣ることがあり、2 F )を超点るど、溶出速度が速すぎて、長期の防汚 効果が望めない。

#### 

土記方法で使用される重合性不適和単量体としては、例えば、 (メタ) アクリル酸エステルとして、 (メタ) アクリル酸メモル、 コメタ) アクリル酸エチル、コスタ) アクリル酸エチル、コスタンアクリル酸モージャース は、 マタンアクリル酸モージャース は、 マタンアクロンド酸 ローブ・エース ない アクロンド酸 ローブ・エース はいませい エ

チルペキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等 のエステル部の炭素数が1~20の(メタ)アクリル酸アルキルエステル:(メ タ) アクリル酸と - ヒドロキシプロビル、(メタ) アクリル酸と - ヒドロキシエ チル等のエステル部の炭素数が1~20の水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキ ルエステル;(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル **等の(メタ)アクリル酸環状炭化水素エステル;(ポリ)エチレングリコールモ** ノ(メタ)アクリレート、重合度と~10のポリエチレングリコールモノ(メタ )アクリレート等の(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル;及 び、炭素数1~3のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート等のほか、(メタ ) アクリルアミド; スチレン、αーメチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸 ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル等のビニル化合物 ;並びに、クロトン酸エステル類;マレイン酸ジエステル類、イタコン酸ジエス テル類等の不飽和二塩基酸のジエステルを挙げることができる。上記アクリル酸 エステル類のエステル部分は炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~ 6のアルキル基がより好ましい。好ましくは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ )アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プチル、(メタ)アクリル酸シクロへ キシルである。

これらの単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

### [0012]

また上記方法で使用される不飽和有機酸単量体としては、カルボキシル基を1つ 以上有するものが挙げられ、このようなものとしては、例えば、(メタ)アクリ ル酸等の不飽和一塩基酸;マレイン酸およびこのモノアルキルエステル、イタコ ン酸およびこのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸及びこのモノアルキル エステル;(メタ)アクリル酸コーヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、《スタ)アクリル酸コーヒドロキシエチルのマルイン酸付加物、(メタ)アクリル酸コーヒドロキシエチルのコハイ酸付加物等の不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルの二塩基酸付加物が挙げられる

#### [ () [ \* ] \* ]

我的《1011年代·1015 共產企《社学部》的權力名於特別各位的1000年 500年 500年

○○、特に3○○○~4○○○○の範囲にあることが好ましい。これは造膜性と 作業性および溶出速度の間のバランスを保つために必要である。

### [0014]

上記アクリル樹脂と金属エステルを形成する金属は金属元素、即ち長期周期律表中 $3A\sim7A$ , 8,  $1B\sim7B$ 族元素から選ぶことができる。中でも、銅、亜鉛が好ましい。

上記金属は、上記アクリル樹脂固形分中、0.3~20重量%含有されていることが好ましい。0.3重量%未満では、金属エステル部が加水分解しても樹脂中の溶出が極めて遅く、20重量%を超えると、溶出速度が速すぎて、何れも好ましくない。より好ましくは、0.5~15重量%である。

上記金属化合物としては特に限定されず、例えば、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を使用することができる。

#### [0015]

本発明の上記アクリル樹脂の側鎖部に導入される一塩基酸の有機酸残基のうち、 5~100モル%が環状有機酸である。好ましくは15~100モル%であり、 より好ましくは25~100モル%である。5モル営未満であれば、長期の防汚 性と塗膜の耐クラック性の両立が達成できない

#### [0016]

上記一塩基環状有機酸残基を導入するために使用する一塩基環状有機酸の酸価は、120~190であることが好ましい。この範囲内である場合には、本発明におけるアクリル樹脂の加水分解が適度に行われ、防汚効果を長期に保つことができる。より好ましくは、140~185である。

#### [0017]

上記一塩基環状有機酸としては特に限定されず、例えば、ナフテン酸等のシクロ アルキル基を有するもののはか、三環式樹脂酸等の樹脂酸及びこれらの塩を挙げ なことができる。上記三環式樹脂酸としては特に限定されず、例えば、ジテルペ ン系集化水素骨格を有する一塩基酸等を挙げることができ、このようなものとし ては、例えば、アピニタン、レマラン、アビーないは、ラブダン各質終を存する 化合物があり、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添アビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、レボピマル酸、デキストロピマル酸、サンダラコピマル酸等を挙げることができる。これらのうち、加水分解が適度に行われるので長期防汚性に優れるほか、塗膜の耐クラック性、入手容易性にも優れることから、アビエチン酸、水添アビエチン酸及びこれらの塩が好ましい。

上記一塩基環状有機酸としては、高度に精製されたものである必要はなく、例えば、松脂、松の樹脂酸等を使用することもでき、このようなものとしては、例えば、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類等を挙げることができる。ここでいうロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等である。ロジン類、水添ロジン類及び不均化ロジン類は、廉価で入手しやすく、取り扱い性に優れ、長期防汚性を発揮する点で好ましい。

上記一塩基環状有機酸は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

### [0018]

本発明で使用できる一塩基有機酸のうち、上記一塩基環状有機酸以外のものとしては、例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸、吉草酸等の炭素数1~20のものを挙げることができる。

上記反応は、従来公知の方法により行うことができるが、加熱・攪拌等は金属エ ステルの分解温度以下で行うことが望ましい。

#### (0.019)

上記式におけるYとしては、炭化水素であれば特に限定されず、例えば、不飽和 有機酸単量体にフタル酸、コハク酸、マレイン酸等の二塩基酸を付加した場合に おける残基を挙げることができる。上記Yは、上述のように不飽和一塩基酸ヒド ロキシアルキルエステルに二塩基酸を付加し、これを共重合して樹脂を得ること により導入することができ、または、樹脂を製造する際に又は製造した後に上記 二塩基酸を存在こせで基本することもできる。この場合、エド1となる

#### [ 12 02 2 71

1. 5 F.5 F. F. C. 智兰 mil. C. 解解水层含有min C. 机根据过、阳凸闪亮含色管电流的

加剤を添加して防汚塗料に調製することができる。この防汚塗料は自己研磨性を有する防汚塗料である。

### [0021]

本発明の防汚塗料には、上記アクリル樹脂を防汚塗料中の全ビビクル成分中に固 形分換算で30~100重量%含有するのが好ましい。含有量が30重量%未満 では、優れた長期防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が保てず好ましくない。

### [0022]

上記防汚塗料には、上記アクリル樹脂に、例えば、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加することができる。

上記防汚剤としては、公知のものを使用することがてき、例えば無機化合物、金 属を含む有機化合物、金属を含まない有機化合物を使用することができ、例えば 、亜酸化銅、マンカニーズエチレンピスジチオカーバメート、シンクシメチルカ ーバーメート、2 - メチルチオ・4 - t ーブチルアミノー6 - シクロプロピルア ミフーsートリアジン、2,4,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N ジメチルジクロロフェニル尿素、ジンクエチレンピスジチオカーパーメート、 ロダン銅、4、5、ーシクロロー2ーnーオクチルー3 (2H) イソチアゾロン 、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N,N^-ジメチル-N - ーフェニルー(N ーフルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2ービサジ ンチオールートーオキシド亜鉛塩および銅塩、テトラメチルチウラムジサルファ イド、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、2,3,5,6-テトラク ロロー4ー(メチルスルホニル) ピリジン、3ーヨードーコープロピルブチルカ ーパーメート、ジヨートメチルパラトリスルホン、フェニル(ビスヒリジル)ビ スマスジクロライト、ヒー(キーチアゾリル)」べこズイミダゾール、トリフェ ニルボロンピリジン塩を挙げることができる。上記防汚剤は単独で使用してもよ く、2種以上を併用してもよい

#### 【(+() 23】

土記防汚剤の使用量は、塗料間形分中、ロ. 1~80重量性が好ましい。ロ. 主重量学未満では助汚効果を期待することができず、<《重量》有級えてご決股になっつか。 初島 (全球) がましてに、ドー 重量 (生きる)

### [0024]

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤;アジピン酸イソプチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族ニ塩基酸エステル系可塑剤;ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤;トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤;エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤;ジオクチルすずラウリレート、ジブチルすずラウリレート等の有機すず系可塑剤;シオクチルすずラウリレート、ジブチルすずラウリレート等の有機すず系可塑剤;トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等を挙げることができる

#### [0025]

上記塗膜消耗調整剤としては、例えば、塩化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、ナフテン酸、脂肪酸およびこれらの2価金属塩等を挙げることができる。

#### [()()()(2.6)]

上記顔料としては、例えば、沈降性バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト等の体質顔料;酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸鉛、酸化すず、カーボンブラック、黒鉛、ベンカラ、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナケリドン等の若色質料等を挙げることができる

#### 【0027】

上記終剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シケロペンギン、オクタン、ヘブダン、シクロペキサン、ホワイトスピリット等の農作が表類:ジオキサン、デモラヒドロフラン、エチレングリコールモフメチルエーデル、エチレングリコールモフエチュエー・リ、エチレングリコールモフエチュエー・リ、エチレングリコールモフエチュエー・リ

ーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類;酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ペンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類;エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類;ローブタノール、プロピルアルコール等のアルコールを挙げることができる。

### [0028]

上記のほか、その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、フタル酸モノブ チル、コハク酸モノオクチル等の一塩基有機酸、樟脳、ひまし油等;水結合剤、 タレ止め剤;色分かれ防止剤;沈降防止剤;消泡剤等を挙げることができる。

### [0029]

本発明の防汚塗料は、例えば、本発明に係る上記アクリル樹脂組成物に、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、パブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

上記防汚塗料は、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下または加熱下 で誇剤を揮散除去することによって乾燥塗膜を形成することができる。

#### [(()()(3())]

#### 【集施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例の みに限定されるものではない。部は重量部を表す。

### ワニス製造例工

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素着入管、海下ロートを備えた4つロプラスコに、キシロール64部、カープタノール16部を加え160℃に保った。この溶液中にアクリル酸エチル7.3部、メタクリル酸シーエチルペキシル22.1部、メタクリル酸シウロペキシル15部、メタクリル酸メトキシホリエチレングリコールエフテル(NNエステルN)は G. 共中村私学社製)3円部、アクリル酸25.1部、1 プチルハーオキン シーエチルペキサノエート2部からかれ混合液を1時間111 環境によっ

滴下終了後30分間保温した。その後、キシロール16部、nーブタノール4部 、tーブチルパーオキシー2-エチルヘキサノエート0.2部からなる混合液を 30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後1時間30分保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が50、5%、粘度20ポイズ、数平均分子量7000のワニスAを得た。得られた樹脂は、酸価(固形分。以下同じ。)が200であった。

### [0031]

### ワニス製造例2

ワニス製造例 1 と同様の反応容器中に、キシロール 5 0 部、 n ーブタノール 5 0 部を加え 1 1 5 ℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル58.3部、アクリル酸シクロヘキシル25部、 アクリル酸16.7部、tープチルパーオキシー2-エチルヘキサノエート3部 からなる混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後2時間保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分が 5.1.0%、粘度 3.2 ポイズ、数平均分子量 4.000 のワニス B を得た。得られた樹脂は、酸価が 1.30 であった。

#### [0032]

### ワニス製造例3

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール40部、n=ブタフール40 部を加え100℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル48.2部、メタクリル酸2-エチルペキシル15部、NKエステルM-90G-17.5部、アクリル酸19.3部、1-ブチルバーオキシー2-エチルペキサノエート2部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間100℃で保温した。その後、キシロール10部、n-ブタノール10部、1-ブチルバーオキシー2-エチルペキサノエート0.2

得られた樹脂溶液中の固胆分がもり、 ロル、粘度 1 2 ボイズ、数平均分子量 7 ロロのロニスにを増え、得された樹脂に、酸価が1 1 デーであった

### 【一、道话】

### ワニス製造例4

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール64部、nーブタノール16 部を加え90℃に保った。

この溶液中にアクリル酸エチル21.9部、メタクリル酸イソブチル30部、N KエステルM-90G 22.5部、アクリル酸25.6部、アゾビスイソブチロニトリル2部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシロール16部、nーブタノール4部、アゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後2時間保温した。

得られた樹脂液中の固形分が49.8%、粘度7.5ポイズ、数平均分子量80000ワニスDを得た。得られた樹脂は、酸価が200であった。

### [0034]

### ワニス製造例5

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール 6 4 部、 n ー ブタノール 1 6 部を加え 1 1 5 ℃に保った。

この溶液中に、メタクリル酸メチル20部、アクリル酸エチル28.3部、メタクリル酸2-エチルハキシル25部、NKエステルM-90G 10部、アクリル酸16.7部、1-ブチルバーオキシー2-エチルハキサノエート3部の混合液を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシロール16部、n-ブタノール4部、1-ブチルバーオキシー2-エチルヘキサノエート0.2部の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後1時間30分保温した。得られた樹脂溶液中の固形分が51.5%、粘度6.7ポイズ、数平均分子量5000のワニスEを得た。得られた樹脂は、酸価が150であった

#### 【0035】

# ロニス製造倒 6

ワニス製造例1と同様の反応容器中に、キシロール60部、 n - ブタノール 1 6 部を加え上でのCに保って

高の溶液中に、アクリル酸にデモター、ケダ、アカブミ酸(F. こ前、アゾロは

イソブチロニトリル2部の混合液を4時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシロール16部、nーブタノール4部、アゾビスイソブチロニトリル0.2部の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後2時間保温した。

得られた樹脂溶液中の固形分は50.2%、粘度4.5ポイズ、数平均分子量6000のワニスドを得た。得られた樹脂は、酸価が150であった。

[0036]

### ワニス製造例7

攪拌機、窒素導入管、還流冷却器、デカンター、温度制御装置を備えた4つロフラスコ中にワニスA100部、酢酸銅37.1部、WWロジン(酸価160)62.5部、キシロール140部を加えてリフラックス温度まで昇温し、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶液を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を14時間継続した。反応の終点は流出溶剤中の酢酸を定量して決定した。

冷却後、ブタノールとキシレンを加え、固形分が36.5%のワニス」を得た。

### [0037]

## ワニス製造例8

ワニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ワニス B 1 0 0 部、酢酸亜鉛 2 5 . 4 部 、水添ロジン (酸価 1 6 0 ) 4 0 . 6 部を用いることのほかは、ワニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 5 0 . 4 %のワニス 2 を得た。

[0038]

# ロニス製造例 9

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスC 1 0 0 部、酢酸銅2 7. 8 部、不均化ロジン(酸価 1 6 ( ) 4 6. 9 部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が3 6. 8 %のワニス3 を得た

[0039]

# ワニス製造例1()

ウニス製造例子と同様の反志容器申し、ワニスロエル「部、酢酸亜鉛」日、1部、アビエチン酸(酸価エモロリエム、五部を用い引にとのほかは、ロニス製造例でと同様に反応を行い、ドビやがレフ、フェブロックは必要す

### [0040]

### ワニス製造例11

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスE100部、酢酸銅24.1部、不均化ロジン(酸価160)40.6部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が44.4%のワニス5を得た。

#### [0041]

### ワニス製造例12

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスF100部、酢酸銅27.8部、水添ロジン(酸価160)46.9部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が52.6%のワニス6を得た。

#### [0042]

### ワニス製造例13

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスA100部、酢酸銅37.1部、水添ロジン(酸価160)62.5部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が40.2%のワニス7を得た。

#### [0043]

### ワニス製造例14

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ロニスC100部、酢酸銅27.8部、ナフテン酸 (NA-165、酸価165、大和油脂工業社製)45.5部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が35.0%のワニス8を得た。

#### [0044]

### ワニス製造例15

ロニス製造例 7 と同様の反応容器中に、ロニスA 1 0 0 部、酢酸銅 3 7. 1 部、 バーサティック酸 3 0. 2 部を用いることのほかは、ロニス製造例 7 と同様に反応を行い、固形分が 3 4. 7%のロニス 9 を得た

#### $\{(1,1,1,1,5)\}$

### ひこは製造例18

\*\*コス聖道例でき回転と反応容器中に、コーストコーニ等、背段単為ココニコ部

、ナフテン酸(NA-200、酸価:00、大和油脂工業社製)32.5部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が42.1%のワニス10を得た。

### [0046]

### ワニス製造例17

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスD100部、酢酸亜鉛39.1部、オレイン酸50.3部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が39.0%のワニス11を得た。

### [0047]

### ワニス製造例18

ワニス製造例7と同様の反応容器中に、ワニスE100部、酢酸銅24.1部、バーサティック酸19.7部を用いることのほかは、ワニス製造例7と同様に反応を行い、固形分が39.8%のワニス12を得た。

### [0048]

### 実施例1~18、比較例1~4

ワニス製造例7~18で得られたワニス1~12および表1で示すその他の成分を使用して、高速ディスパーにて混合することで、塗料組成物を調製し、下記評価方法に従って長期防汚性および塗膜状態を評価した。評価結果を表立に記載した。なお、表1中に記載の防汚剤は下記の化合物である。

防汚剤1:ジンクジメチルジチオカーバメート

防汚剤2:マンガニーズエチレンビスシチオカーバーメート

防汚剤3:2-メチルチオー4-1-ブチルアミノー6-ジクロプロビルア ミノ-s-トリアジン

防汚剤4:2,4,5,6テトラクロロイソフタロニトリル

防汚剤5:N,N-ジマチルジクロロフェニル尿素

防汚翻6:4、5・ジクロローニーエオクチル - 3 (2日) イソチアゾロン

防汚部立: 178 、マルオロジクロロメモルモオリコタルイミド

防汚額と: Y, N (ジメチル (Y) ・ フェニカ (N) つれオロジクロロメ サミチオ スルマテミド 防汚剤9:2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド

防汚剤10:2,3,5,6-テトラクロロー4-(メチルスルホニル)ビリジン

防汚剤11:3-ヨードー2ープロパニルブチルカーバメート

防汚剤12:ジョードメチルパラトリルスルホン

防汚剤 1 3 : ジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバ メート

防汚剤14:フェニル (ビスピリジン) ビスマスジクロライド

防汚材15:2-(4-チアゾイル)ベンズイミダゾール

防汚剤16:ピリジントリフェニルボラン

防汚剤17:ジンクエチレンビスジチオカーバメート

防汚剤18:ステアリルアミンートリフェニルボロン

防汚剤19:ラウリルアミンートリフェニルボロン

[0049]

# 【表1】

	-							麦	1	£	424									± •	, <b>(</b> F	
単位 重量部			? 3	4	. 5	6	7	8	9	10	[	12	13		. 2	16	1.7	18	1			
ワニス1	40	45		L						I			25		35							:
ワニス2	1	1	45	40	40					i				20		25			. –			_ · · -
ワニス3	1	1		1		45			L_	į.							30	•				
ワニス4	1		1				<b>4</b> 0	45										35				
ワニス5	1	L.	<u> </u>						35													i .
ワニス6	Ţ	Ī		i						30												
ワニスフ		T							Γ		40											
ブニ <b>ス</b> 8	1	T	1									45										r
ワニスタ	Ī	1	T							1			20						40,	$\rightarrow$		_
ワニス10	Ī	1 —												15		-				40		
ワニス11	1		T		11									1							43	
ワニス11 ワニス12	i	1	Ī									1									7	40
<b>亜酸化鋼</b>	30	25	25	10		$\neg$	15		30		25	30		30	20	30			15		25	
ロダン類		i	T-	20		30	15	20	-	20							30	20	- 3	15		23
亜鉛革	5	1	5		15		5		5	- 10		- 2	10	5;	5	5	- 30	20		- 10	7	5
酸化チタン	Ť		<del>  </del>		3	2	Ť	3		3		2	11	<del>- ĭ</del>			3	3	- +	2	- '-	
フタコンアニンフ ルー	<b>†</b>	1	<del>                                     </del>		3	2		3	-	3			3		+		3	3		2	-+	
タルク	<u> </u>	2	2		3						3					<del>- i</del>	- 3	-3	3	2	- 3	3
<b>疗林</b>	2			3		$\dashv$			3		3,	3	+	2	2	-3	$\rightarrow$	-+	— 3÷		3	
シンクヒ リチオン	2		1	├─┤	5	3	<del>-</del>	- 6	- 3						3	- 3	$\rightarrow$	+	-3+		-3	3
質とリチオン	† - <b>-</b>	, 3	3			-		- 0		5	6	—- <del> </del>	.5.	31	-3				<del></del>	1	-	
<u>チャラメテルチウラムシ スルフィト</u>	<del>}</del>	1 3	╁╌╌			2	-+				- 0			3							- +	
防污剤1	2	-	<del> </del> -		3		4			-	-			+			-+		+			
防污劑2	<del></del>	2			-3							-		-+						3	+	
防汚剤3	<del>                                     </del>	<del> </del>	÷	4								-				2	<del>ļ</del>					
防汚劑4	1	-	-	2	-+						$\rightarrow$	$\rightarrow$								-		2
助://5/#95 助活劑5		-	2					‡							+		4	-		_		_ ?
57.75.65 防污剤6	<del> </del> -	2	2			<del></del>	-+			<del></del>				_+			4	—- ļ	5			
斯污劑7	-		-1-						5		3	- 1	51		- !	- 1	—-i			:		
助污剤8	-	<del></del>			-+	+	4					+			!			3			31	
助污剤9			2			$\rightarrow$														- 2	!	
助污劑3 助污劑10		2				-+	∤	5	-			+									2	
<u>助污劑</u> 1:		1 2				-+							<u>-</u>	<del></del>				<del>2</del> ;			-	
<u>約55所に</u> 防汚剤12	<u> </u>	ļ					3				_	$\rightarrow$					2					
<u>いろ別は</u> 防汚剤13										- !	3				🕸			3				
107月13 防汚剤14		<u> </u>				_ +			[	3						3			!	1		
	ļ	-			+		_					2					$\perp$		2,			
防污剂15		ļ.,	3				_			2				2		2				$\perp$		
防污剤16		1		_	5	3		5					2	1 .								
防汚剤17				$\dashv$			!	- !							4		4.	4				
防污剂18	٠.	<u> </u>	2				- 1		_ 3]								3				I	]
防汚劑19		1								- 1						3	_				_1	
<b>ポリピニルユテルエーテル</b>		2	3	_ 3				5	2.	3,	3		5!	3			5	1	5	5	1	5
塩素化ハラフィン	2				4		-4	!	2	3	4			_ 1.	4				4	4	3	
ブラルフタレート		_ ?	!			1	2						- 1			3]		1	1.		3	-
ガムロジン		5				5			1			- 8		8	L		1		15	10		
トール油ロブン					10]		1			$_{-}$ $_{\perp}$		. 1.					. 1		I	ī	÷	
フッドロジン						4		1	-I		Ĩ	$_{\perp}$ I			6						$-\uparrow$	
水添ガムロジン					[	-1			<u>.</u> Ī	20						7	1	5	1			
不均化ロジン				7	I			[	- 1							1		5	1		1	
* 添トール 海ロジン			I						111					T	Ť		1			1		
*添ウッドロジン			1										15		- ;		- 1		- :	†		
ロジンエステル			2						i		i	T		2	T		2					- i
+フテン酸量								į.	1		-	1			3			5	<del>†</del>			1
ガムロジン亜鉛				1	1			1				Ť		*	Ť	5		- 1				
水添トール 油ロジン亜鈴			•	ī	_ 1		:				Ť	-†		i	- 1-		· 0 -	-	-+		-+	
アクリル体指・	10		i	Ť	- +	<del>-</del> -	<del></del>	1	- +			-+			6:-		+	+	- 5	_ +-	- +	
ない防止剤 * *	2	2	2	- 3	-2+	2:	3	2	- ;	3,	3	2	3:	- 2	3	2	2	- <sub>3</sub> †	$-\frac{3}{2}$	2	<u>3</u> 1-	
キェルイソフ チルケトン	2		2	3	3	2	31	3	2	21	3	3	31	- 13	4	2	3	31	<del></del>	3	<del>-3</del> ;-	$-\frac{3}{2}$
		3	-	5	<del>-</del>			3		3	4		3	3	51	5	3	6			5	Ti
ヤンレン!																						1 4 / 1
キシレン ブチルセロソルブ	2	- 3	+		4	- $+$				-+	•	31		-;				_ '-				

- \* 12 ム アハ・ハース社製ハラロ(FB: 66 - \* - 梅本化成社製 ディスパロン A630-20X

[0050]

(評価)

### 塗膜状態

上記館料組成物を、予め防錆管料を塗布してあるプラスト状、脆板硬砂コモレル mになるように移布し、上昇を変味に模様に動造させて試験状态では、自記試験 板を直径750mm長さ1200mmの円筒側面に取り付け、海水中で周速15 ノットで6ヶ月間連続回転させた。6ヶ月経過後の試験板の塗膜状態を目視で観 察し塗膜状態を評価した。結果を表2に示す。

[0051]

### 長期防汚性

上記により塗膜状態を観察した後の試験板を岡山県玉野市にある日本ペイント社 臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行い防汚性を評価した。結果を表2 に示す。

表2中の月数は筏浸漬期間を示し、数値は付着性物の塗膜面積に占める割合を示す。

[0052]



_	<del>,</del>			,					
比較例	4	°	0	0	20	09	備かに クラック 発生		
	3	0	0	0	5	50	クラック 発生		
	2	0	0	С	02	20	H #:		
	_	0	0	С	15	50	クラック 発生		
	18	0	0	0	0	0	正簿		
	17	0	0	o	0	0	<b>환</b>		
	9	0	0	0	0	0	计		
	15	0	0	0	0	0	正簿		
	4	0	0	0	0	5	正簿		
	13	c	0	0	0	5	正		
	12	c	0	0	r.	2	出		
	=	0	0	0	0	0	변 #		
	0_	С	0	0	0	0	祖		
	đ	0	0	0	0	0	<del>红</del>		
£ 49	8	0	0	0	0	0	H H		
東海	7	0	0	0	0	0	H 환		
	9	0	0	0	0	0	<b>延</b> 범		
	5	0	0	0	0	0	田		
	4	0	0	0	0	0	년 <b>원</b>		
	3	0	0	0	0	0	田		
	2	0	0	0	0	0	出		
		0	0	0	0	0	HH 紀		
		6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	22ヶ月	24ヶ月	<b>李</b> 膜状態		
		Ľ	₹ <i>≅</i>	to H	<u>で</u> が性	$\exists$	an's		

[ ]

実施例1~14の塗料は長期防汚性および優れた塗膜状態を示した。比較例1~4の塗料は塗膜状態と長期防汚性の両立ができなかった。

### [0054]

### 【発明の効果】

本発明により長期防汚性に優れており、且つ長期の海水浸漬にも拘わらず優れた 塗膜状態を維持することが可能な防汚塗料組成物を得ることができる。 【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供する。

【解決手段】 樹脂側鎖に式

【化1】

(式中、Xは

【化2】

で表される基、nは0もしくは1、Yは炭化水素、Mは2価金属、Aは一塩基酸の有機酸残基を表す。)

で表される基を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、その側鎖の有する有機酸残基の5~100モル%が環状有機酸である樹脂組成物を含むことを特徴とする防汚塗料。

【選択図】 なし

# 認定 - 付加情報

特許出願の番号

特願2000-334417

受付番号

50001416283

書類名

特許願

担当官

第六担当上席 0095

作成日

平成12年11月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年11月 1日

### 出願人履歷情報

識別番号

[000230054]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

氏 名

日本ペイント株式会社